

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-327096

(43)Date of publication of application : 15.11.2002

(51)Int.Cl.

C08L 23/08
C08K 3/22
C08K 3/26
C08K 5/17
C08K 5/3412
C08L 75/04
C08L 91/06
C09D 5/02
C09D 5/08
C09D123/04
C09D133/02
C09D175/00

(21)Application number : 2001-168837

(71)Applicant : TOHO CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 27.04.2001

(72)Inventor : KIKUCHI NORIYUKI
TSURUOKA SHIRO

(54) RESIN EMULSION COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an olefin-based resin aqueous emulsion having excellent lubricity and rustproofness, and also having excellent close adhesion with materials and drying property by using water-based and environmentally safe substances.

SOLUTION: This lubricating and rustproof emulsion composition is obtained by adding a wax having an acid value by 0 to 10 mass% as occasion demands as a lubricating/rustproof component to α,β -ethylene/unsaturated carboxylic acid copolymer resin, adding an alkylamine derivative by 0.2 to 7 mass% and emulsifying using alkalis and amines, crosslinking the obtained emulsion with an emulsion of urethane-based resin having a carboxy group by using a bivalent or higher-valent metal carbonate, hydroxide, oxide or aziridine compound singly or in combination.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-327096

(P2002-327096A)

(43) 公開日 平成14年11月15日 (2002.11.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 L 23/08	Z A B	C 0 8 L 23/08	Z A B 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/22		C 0 8 K 3/22	4 J 0 3 8
3/26		3/26	
5/17		5/17	
5/3412		5/3412	

審査請求 未請求 請求項の数 6 書面 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-168837(P2001-168837)

(22) 出願日 平成13年4月27日 (2001.4.27)

(71) 出願人 000221797

東邦化学工業株式会社

東京都中央区明石町6番4号

(72) 発明者 菊池 紀行

神奈川県横浜須賀町5-2931東邦化学工業内

(72) 発明者 鶴岡 栄郎

神奈川県横浜須賀町5-2931東邦化学工業内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂エマルション組成物

(57) 【要約】

【課題】 水系で環境に安全な物質を用いて、潤滑性、防錆性に優れ、かつ材料との密着性、乾燥性に優れたオレフィン系水系樹脂エマルションを得る。

【解決手段】 α 、 β -エチレン不飽和カルボン酸共重合樹脂に潤滑・防錆成分として酸価を有するワックスを必要に応じて0~10質量%と、アルキルアミン誘導体を0.2~7質量%加え、アルカリ類、アミン類を使用し乳化して得られるエマルションと、カルボキシル基を有するウレタン系樹脂エマルションを二価以上の金属炭酸化物、金属水酸化物、金属酸化物又はアジリジン化合物を単独又は併用し架橋させた潤滑性・防錆性エマルション組成物を得る

【特許請求の範囲】

【請求項1】 乳化された α 、 β -エチレン不飽和カルボン酸共重合樹脂をカルボキシル基を有するウレタン樹脂エマルジョンと二価以上の金属炭酸化物、金属水酸化物、金属酸化物又はアジリジン化合物を単独又は併用して架橋させてなる樹脂エマルジョン組成物において、 α 、 β -エチレン不飽和カルボン酸共重合樹脂の乳化過程の際に一般式(1)



但し $R_1 = (C_2H_4O)_x - (C_3H_6O)_y - (C_4H_8O)_z - H$

$R_2 = (C_2H_4O)_x - (C_3H_6O)_y - (C_4H_8O)_z - H$

$R_3 = (C_2H_4O)_x - (C_3H_6O)_y - (C_4H_8O)_z - H$

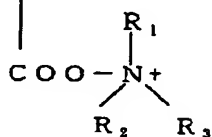
ここでxはエチレンオキシドのモル数

yはプロピレンオキシドのモル数

zはブチレンオキシドのモル数

を示し小数も可である。また $x=0\sim5$ 、 $y=0\sim5$ 、

$-(C-C)-$



ただし、構造式(2)は α 、 β -エチレン不飽和カルボン酸共重合樹脂の不飽和カルボン酸を請求項1に示されるアルキルアミン誘導体でイオン結合した繰り返し構造である。

【請求項6】 得られる樹脂エマルジョンの平均粒子径が5nm以上0.5 μ m以下である請求項1～5に記載の潤滑・防錆用樹脂エマルジョン組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は α 、 β -エチレン不飽和カルボン酸共重合樹脂の乳化物の性能向上技術に関する。この性能向上技術は、 α 、 β -エチレン不飽和カルボン酸共重合樹脂を乳化する際に、潤滑・防錆成分としてアルキルアミン誘導体と必要に応じて使用するワックスを添加し得られる樹脂エマルジョンを、ウレタン樹脂エマルジョンと無機化合物及び有機化合物系架橋剤を単独又は併用し架橋することにより得られる技術に関するものであり、安全性・潤滑性・防錆性・耐水性・強靱性・密着性に優れる技術に関する。

【0002】

【産業上の利用分野】 本発明では潤滑・防錆性を有し強

$z=0\sim5$ とし付加できる総モル数は10以下($x+y+z\leq 10$)とする。

又は $R = (CH_2)_n - CH_3$

$n=0\sim5$ であり整数のみ可とする

で示されるアルキルアミン誘導体を0.5～7質量%添加してなる樹脂エマルジョン組成物。

【請求項2】 請求項1に記載される架橋に関して、 α 、 β -エチレン不飽和カルボン酸共重合樹脂のカルボキシル基に対し0.001～2.0等量モルの範囲で架橋させた樹脂エマルジョン組成物。

【請求項3】 請求項1に記載されるウレタン樹脂エマルジョン組成物として酸価3以上155mg KOH/g以下を有し、 α 、 β -エチレン不飽和カルボン酸共重合樹脂に対し5～80%質量以下の量で架橋し得られるウレタン樹脂エマルジョン組成物。

【請求項4】 改質用ワックスとして酸価が5～100mg KOH/gを有するワックスを α 、 β -エチレン不飽和カルボン酸共重合樹脂に0～10質量%で相溶させ改質した請求項1、2、3記載の樹脂エマルジョン組成物。

【請求項5】 請求項1に記載される α 、 β -エチレン不飽和カルボン酸共重合体乳化物に以下の式(2)の構造が含まれるエマルジョン組成物。

靱な塗膜物性、塗膜密着性、柔軟性、塗膜形成性、塗膜の耐溶剤性、塗膜の耐水性・耐透水性などに優れた水系樹脂を提供することが出来る。したがって近年金属鋼板用の耐食性向上処理はクロメート処理が多用されているが、このクロメート層の上に塗工する処理剤として、さらにはこのクロムを含有しない処理剤にも用いられる。また得られた水系樹脂は、各種金属用のみならず、無機材料、各種プラスチック類、紙・繊維・木材類に使用することが出来る。使用用途は、塗工又は含浸などにより改質、保護、防錆塗膜などを目的とした各種用途向けの水系コーティング剤用基材として、又粘接着用バインダー、インキ・塗料用バインダー、記録材用水系樹脂バインダー、フローポリッシュ用樹脂などとして、さらには離型目的、塩化ビニリデン代替用途など、それぞれの使用目的・方法により新たな水系樹脂材料として、又改質用水系樹脂として多くの分野で使用することが出来る。

【0003】

【従来の技術と課題】 これまで各種金属・無機材料、各種プラスチック類、紙・繊維・木材類には各種塗工剤が使用され機能が付与されてきた。これらの材料用塗工剤は従来から溶剤系が多く使用されている。しかしながら

環境汚染の問題から水系への移行が進んでおり、そのためより性能の優れた水系樹脂が望まれてきた。現在では、各種天然・合成ゴム系、アクリル系、ウレタン系、オレフィン系、スチレン系などに代表される様に、多くの水系樹脂が用途・目的に合わせて選択的に使用されている。このため、多機能・高機能に対応する手段として、一般的に水系樹脂材料を併用して使われているが、使用する水系樹脂の持ついずれかの欠点があるまま現われてしまい、水系樹脂のバランスの取れた改良を可能とする段階に至っておらず、塗工後の後架橋のみでの性能改良に腐心している。さらに従来のカルボキシル基を持つ樹脂を架橋するだけの水系樹脂では膜強度、密着性などの性能的な面で幅広い性能を発現するには不十分であり、従来の性能を上回る造膜性に優れた水系樹脂の合成は極めて困難であった。

【0004】 α 、 β -エチレン不飽和カルボン酸共重合樹脂を用いたエマルションは金属表面の改質、紙加工、皮革、木材等の被覆などや、バインダー、接着剤、塗料など多岐にわたり使用されてきた。このように使用されてきたのはエチレン系の特徴である柔軟性、滑性、低い水蒸気透過性、耐溶剤性、カルボキシル基の存在による接着性、造膜性向上、また非結晶性部分が多いため透明性がある、等が良好であることに起因する。これらは他の樹脂系では得られない機能付与を可能とした水系樹脂で、特に潤滑・防錆性付与を検討し本発明に至った。従来技術によると、 α 、 β -エチレン不飽和カルボン酸共重合樹脂のエマルションは金属、ポリエチレン類などへの接着にすぐれているが、造膜温度が高くまた皮膜強度が低い欠点があった。従って α 、 β -エチレン不飽和カルボン酸共重合樹脂エマルションの皮膜強度向上に、ナトリウムアイオノマー化したエマルションがあるが、耐水性に劣るという問題があった。この耐水性向上のために例えば、特開平2-219863、特開昭57-117552など、亜鉛化合物を使って架橋したエマルションが塗料の技術分野などで公知であるが、製造工程などの廃水処理に関し環境面で問題があった。カルシウムを添加したエマルション製造技術は特開平6-25593などがあるが、保存中にカルシウム化合物が沈降してしまう問題があった。カルシウムの沈降を防ぐため、カルシウムの反応温度を樹脂のガラス転移温度付近に設定した特開平5-5083の例もあるが、この技術では乳化剤の存在が不可欠であり、環境面を配慮すれば全く乳化剤を使用しないのが望ましい。本発明では各種金属化合物を改質の用途に合わせ選択することにより、各物性を向上することができ、さらに環境汚染上問題のない組成物を得ることが出来る。さらにこれら樹脂系の特徴である耐水性、潤滑性、防錆性をさらに向上させ、しかも他の樹脂系による変性で各種用途での被塗布材料との密着性又は上塗り材料との密着性等を向上・調整することができる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】水系で環境に安全な物質を用いたオレフィン系水系樹脂の性能向上技術であり、得られる樹脂エマルションは、優れた潤滑性・防錆性・耐水性・強靱性の性能を有し、しかも塗工面との優れた密着性、上塗り材料との密着性、実用上必要な塗膜の乾燥性・造膜性等、などの必要性能を得る事の出来る樹脂エマルションが求められている。

【0006】

【課題を解決するための手段】 α 、 β -エチレン不飽和カルボン酸共重合樹脂、アルキルアミン誘導体、ウレタン樹脂エマルションの三成分を架橋剤の下で組み合わせることで本課題を解決することが出来る。具体的には、水系樹脂エマルションの主要成分として α 、 β -エチレン不飽和カルボン酸共重合樹脂に潤滑・防錆成分としてアルキルアミン誘導体と必要に応じて酸価を有するワックスを0~10質量%加え、アルカリ類、アミン類を使用し乳化の後得られたエマルションを、カルボキシル基を有するウレタン系樹脂エマルションと二価以上の金属炭酸化合物、金属水酸化合物、金属酸化合物又はアジリジン化合物を単独又は併用し架橋させた潤滑性・防錆性エマルション組成物を得る手段である。特に強靱性の付与、被塗布材質との密着性、上塗り材料等との密着性の改質・調整などの目的は、カルボキシル基を有するウレタン系樹脂エマルションを架橋することにより達成できる。使用可能な架橋剤は2価金属の炭酸化合物、水酸化合物、酸化合物及びアジリジン化合物であり、使用量は α 、 β -エチレン不飽和カルボン酸共重合樹脂の有するカルボキシル基に対し0.001~2.0等量モルにすることで効果を発揮する。 α 、 β -エチレン不飽和カルボン酸共重合樹脂の改質に使用出来るワックスは平均酸価で5~100mg KOH/gを有するワックスである。樹脂改質成分としては、カルボキシル基を有する変性用ウレタン樹脂エマルションであり、 α 、 β -エチレン不飽和カルボン酸共重合樹脂に対し5~80質量%以下で架橋して得られる水系樹脂である。得られた樹脂エマルションは塗工性、造膜性、乾燥性を必要とされる事から、得られる樹脂エマルションの平均粒子径は5nm以上0.5 μ mであることが必要である。

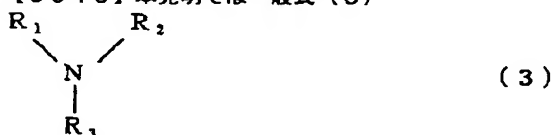
【0007】従って、本発明は α 、 β -エチレン不飽和カルボン酸共重合樹脂乳化物の性能向上技術に関するものであり、 α 、 β -エチレン不飽和カルボン酸共重合樹脂、アルキルアミン誘導体、ウレタン樹脂エマルションの三成分を無機系及び有機系架橋剤の存在下で反応させることにより、優れた潤滑・防錆性耐水性・強靱性・密着性などを得ることが出来た。

【0008】本発明に使用される α 、 β -エチレン不飽和カルボン酸共重合樹脂は60~99質量%のエチレンと1~40質量%の不飽和カルボン酸とからなるエチレン不飽和カルボン酸共重合体で、ランダム共重合体、ブ

ロック共重合体、不飽和共重合体、不飽和カルボン酸がグラフトした共重合体、更にはターポリマーとしたものなどが挙げられる。これらの不飽和カルボン酸としてはアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸などの不飽和カルボン酸を、またジカルボン酸としては例えばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸などを挙げることが出来、一般に高温高圧重合で得ることが出来る。

【0009】本発明に使用されるエチレン不飽和カルボン酸共重合体は水分散体とするために、又後の反応基として用いるために不飽和カルボン酸の共重合比率は1質量%以上、好ましくは8質量%以上必要であり、又40質量%以下、好ましくは30質量%以下である。40質量%以上ではブロッキング性が強く実用的でなくなる。これらの共重合体を水分散系とするには、その使用目的に応じて界面活性剤を使用する方法、自己乳化させる方法、さらには機械的な分散方法などがとられる。界面活性剤には通常アニオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、又はこれらの併用、さらに必要に応じカチオン系界面活性剤、両性界面活性剤、反応性界面活性剤なども使用されるが、本発明においては界面活性剤を使用しないのが望ましく、不飽和カルボン酸の共重合比率が約8質量%以上含有すれば自己乳化の方法もとられる。この自己乳化に使用する塩基として例示すると、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、などのアルカリ金属類、アンモニア、モルホリン、トリエチルアミン、等のアミン類を例示出来る。

【0010】本発明では一般式(3)



但し $R_1 = (C_2H_4O)_x - (C_3H_6O)_y - (C_4H_8O)_z - H$
 $R_2 = (C_2H_4O)_x - (C_3H_6O)_y - (C_4H_8O)_z - H$
 $R_3 = (C_2H_4O)_x - (C_3H_6O)_y - (C_4H_8O)_z - H$
 ここでxはエチレンオキシドのモル数
 yはプロピレンオキシドのモル数
 zはブチレンオキシドのモル数
 を示し小数も可である。また $x=0\sim5$ 、 $y=0\sim5$ 、 $z=0\sim5$ とし付加できる総モル数は10以下($x+y+z\leq 10$)とする。

又は $R = (CH_2)_n - CH_3$
 $n=0\sim5$ であり整数のみ可とする

で示されるアルキルアミン誘導体を、 α 、 β -エチレン不飽和カルボン酸共重合樹脂の乳化の際に単独又は併用使用するが、さらに必要に応じアルカリ類、アミン類を

乳化目的で使用出来る。本発明に使用されるアルキルアミン誘導体は、ワックス改質したエチレン不飽和カルボン酸共重合体の乳化微粒子を5nm以上 $\sim 0.5\mu m$ 以下に微粒子化する事が出来、しかも乾燥性、造膜性を向上できたことで防錆性を著しく向上させ、しかも潤滑性を得ることが出来る。有効なアルキルアミン誘導体はアルキルアミンにアルキレンオキサイド類を反応させることで容易に得ることが出来る。アルキレンオキサイドの付加モル数は10モル以下が好ましい。10モル以上では微粒子化が不十分となり造膜性、耐水性、密着性などが好ましくなくなる。また、使用するアルキルアミン誘導体の沸点は樹脂エマルション組成物の乾燥温度以上が望ましい。アルキルアミン誘導体の沸点が樹脂エマルション組成物の乾燥温度以下であるとアルキルアミン誘導体が揮発し請求項5に示す構造をとれなくなる。この他、機械的な方法では不飽和カルボン酸の共重合比率が約8質量%以下の場合多くが界面活性剤を補助的に使用し、乳化することが出来るがこれらの乳化方法に限定されるものではない。

【0011】本発明で改質に使用される潤滑性・防錆性を向上させるワックスは公知のいずれのワックスでも使用することができ、単独でも又2種以上の混合でも使用することが出来る。この時の使用比率、界面活性剤との使用比率などは使用の目的、乳化の状態、用途から要求される効果などにより選定使用される。 α 、 β -エチレン不飽和カルボン酸共重合樹脂と相溶性の良い樹脂であれば、ワックスの表現で市販されているもの以外でも使用することができる。使用されるワックス類を例示すると天然ワックス、及び合成ワックス等があげられる。天然ワックスとしては例えばカルナバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス、モンタン系ワックス及びその誘導体、鉱油系ワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックスなどと、これらにカルボキシル基を付与した誘導体を使用できる。

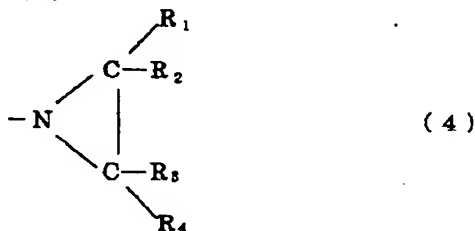
【0012】合成ワックスとしてはポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなどの酸化物、これらのカルボキシル基を付与した誘導体などの変性ワックスも含まれる。更にエチレンやプロピレンとの共重合系ワックス、エチレン系共重合ワックスの酸化ワックスがある。この系統は共重合相手の変化でターポリマー系も含め多種使用することができる。更にマレイン酸の付加ワックス、脂肪酸エステル系など例示できる。工業的に好ましいのは、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、変性ワックス、エチレンやプロピレンとの共重合系ワックス、エチレン系共重合ワックスで、これらの酸化物、及びカルボキシル基を付与した誘導体など、また酸価を付与したパラフィン系ワックス、カルナバワックスなどである。酸価のない又は相溶性のないワックスについては、エマルションが不安定、又はエマルションを塗布した時の塗装外観が劣り、またワックスのブリードな

どの現象がおきる事から少量の添加に限られる。

【0013】金属架橋剤として用いられる金属はBa、Fe、Ca、Mg、Cu、Zn及びMnなどの二価の金属を基にして作られた $MgCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $FeCO_3$ 、 $BaCO_3$ 、 $ZnCO_3$ 、 $CuCO_3$ などの金属炭酸化物類、さらに $Mg(OH)_2$ 、 $Ca(OH)_2$ 、 $Zn(OH)_2$ 、 $Fe(OH)_2$ 、 $Fe(OH)_3$ 、 $Ba(OH)_2$ 、などの金属水酸化物、 ZnO 、 MgO 及び CaO などの金属酸化物等である。これらは必要に応じて単独または混合して使用される。又一価の金属類例えばNa、K、Liなどは中和剤目的で必要に応じて併用される。この他カルシウム化合物で例示すると、乳酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、カルボキシメチルセルロースカルシウム、ステアロイル乳酸カルシウム、プロピオン酸カルシウム、クエン酸カルシウム、グリセロリン酸カルシウム、グルコン酸カルシウム、ピロリン酸二水素カルシウム、リン酸一水素カルシウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸三カルシウム、など必要に応じて併用できる。

【0014】これらの架橋共重合体を水分散系で安定化させる目的で界面活性剤を使用することは一般に行われる方法で特に限定はしない。また塩基性物質を使用する事も一般的に行われる。不飽和カルボン酸の共重合比率が約8質量%以下の場合、又はワックスの酸変性率の低い場合は機械的な乳化・分散法では界面活性剤類を必要に応じて用い塩基性物質を補助的に用いることが多い。また不飽和カルボン酸と架橋剤として用いられた金属は金属塩として親水基の役割も果たす場合もある。

【0015】架橋に使用する活性基を有するアジリジン化合物としては、平均分子中に1.5～3.5個の一般式 (4)



(R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は水素あるいは炭素数1～4のアルキル基を示す)で表される活性基を有するアジリジン化合物である。本発明で使用されるアジリジン化合物の例を記載するとエチルイミン、トリアジニルホスフィンオキサイド、アジリジニルエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアジリジン、ヘキサメチレンビスアジリジンカルボキシアミド、ジフェニールメタンビスアジリジンカルボキシアミド、トリメチロールプロパンアジニルプロピオネート、テトラメチロールプロパンアジニルプロピオネート、トルエンビスアジリジンカルボキシアミド、ビスフタロイルメチルアジリジ

ン、トリメチロールプロパンメチルアジニルプロピオネートなど又これらの誘導体なども加えられる。これらは単独更には他の物質との併用で使用するが上記化合物に限定されるものではない。架橋反応を行うアジリジン化合物として、官能基として分子中に1.5～3.5個含有していれば良い。

【0016】改質に使用される水系樹脂は、それぞれの特徴から例えば天然ゴム系の粘・接着性、合成ゴム系の弾性・混和性、アクリル系の耐候性・汎用性能、スチレン系の硬度、ウレタン系の柔軟性、オレフィン系の耐水性、塗工性、合成ゴムラテックスなど、基材の樹脂特性を活用し使用される。本発明ではカルボキシル基を含有し、性能的にも特徴を引き出すことが出来、また巾広い物性の調整が可能な樹脂エマルジョンとしてウレタン系樹脂エマルジョンを用いる。樹脂中の平均酸価は3～150mg KOH/gを有する必要がある。平均酸価として3mg KOH/g以下では目的とする改質効果を期待できず、150mg KOH/g以上では得られた樹脂の耐薬品性に劣る結果となる。さらにウレタン樹脂エマルジョンの一部を他の樹脂エマルジョンと併用することが出来る。

【0017】本発明による樹脂エマルジョンは、得られた樹脂エマルジョン中の樹脂含有量が5質量%から60質量%濃度の樹脂エマルジョンであり、その平均粒子径が5nm以上0.5μm以下の水系樹脂エマルジョンである。エマルジョンの通常の平均粒子径は一般に乳化方法及び中和に用いるアルカリ性化合物の種類と量、架橋比率、改質に使用する樹脂エマルジョンなどで調整することができる。本発明による粒子径5nm以上0.5μm以下の粒子径はアルキルアミン誘導体を使用することにより、更に小粒子径化出来、安定性を向上させ、防錆性を高め更に潤滑性を向上することが出来る。エマルジョンの小粒径化は、造膜性、乾燥性に優れることから塗膜の物性、耐水性等性能に優れる結果を得ることができる。しかしながら、一般に樹脂の中和度が20mol%以下の場合には樹脂の親水性が不足しエマルジョンが凝集するか、0.5μm以上の分散状になり平均粒子径が大きくなることから紙、金属などに塗工しても造膜性、光沢などが著しく劣る。したがって、大粒径エマルジョンより小粒径エマルジョンのほうが、塗膜の物性、耐水性等性能に優れる結果を得ることが出来る。

【0018】

【発明実施の形態】本発明の樹脂エマルジョン組成物の製造方法は樹脂の融点以上に温度上昇が可能で加圧下でも乳化・分散できる装置、高剪断力を得られる装置にα、β-エチレン不飽和カルボン酸共重合樹脂、アルキルアミン誘導体、必要に応じてワックスと乳化用のアルカリ水溶液、アミン水溶液を一部仕込み、例えば70～250℃で溶解・分散させる。溶解・分散後、さらに所定の乳化用のアルカリ類、アミン類水溶液を高圧下で圧入

し乳化することも可能であり、必要に応じて高圧ホモジナイザー装置、他の機械装置などを循環させる。乳化された α 、 β -エチレン不飽和カルボン酸共重合樹脂は60℃～室温まで冷却を行った後、改質用のウレタン樹脂エマルジョン及び二価金属の炭酸化物、水酸化物、酸化物など、又は有機架橋剤を加え必要とする温度に昇温し架橋反応を行う。架橋剤及び改質用樹脂エマルジョンの工程上の使用手順は一括使用・段階使用など選定した条件で行われ、本発明の樹脂エマルジョンを得る。

【0019】また消泡効果を求めるために、消泡剤以外に樹脂エマルジョン塗布時の界面張力低下機能発現のため有機溶剤を配合することができる。好ましい有機溶剤としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブタノール類、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、エチレングリコールのエチルやブチルエーテル、ジエチレングリコール、プロピレングリコールなどがあげられる。さらに本発明で得られる樹脂エマルジョンは単独使用以外、公知の樹脂エマルジョン又はポリビニルアルコールのような各種水溶性材料等を配合することができる。使用時さらに架橋剤を併用する方法、着色剤、可塑剤、増粘剤など定法に従い使用され、各種金属・無機材料、各種プラスチック類、紙・繊維・木材類へ各種コーティング用塗工剤として使用される。これらは用途目的に応じて一般に行なわれるが、これらにより使用を限定されるものではない。

【0020】

【実施例】以下実施例により本発明を説明する。ただし本発明は、これらの実施例及び比較例によって何ら制限されるものではない。

製造例1：樹脂-1（オレフィン系水系分散体の製造例： α 、 β -エチレン不飽和カルボン酸共重合樹脂とアルキルアミン誘導体を添加した水系分散体）-攪拌機、温度計、温度コントローラーを備えた内容量0.8Lの乳化設備のオートクレイブにエチレン系（アクリル酸：20質量%、MI【メルトインデックス】：300）共重合体200g、アルキルアミン誘導体2g、及び乳化用アンモニア水30g、軟水560gを加えて密封し180℃、7気圧で5時間の高速攪拌して25%水系樹脂分散液（樹脂-1）を得た。

【0021】製造例2：樹脂-2（オレフィン系水系分散体の製造例： α 、 β -エチレン不飽和カルボン酸共重合樹脂とワックス、アルキルアミン誘導体Bを添加した水系分散体）-製造例1と同様の処方にさらに低密度酸化ポリエチレンワックスを7g加え高速攪拌し25%水系樹脂分散液（樹脂-2）を得た。

製造例3：樹脂-3（オレフィン系水系分散体の製造例： α 、 β -エチレン不飽和カルボン酸共重合樹脂とアルキルアミン誘導体Cを添加した水系分散体）-製造例1と同様の処方でアルキルアミン誘導体をCに変更し高速攪拌し25%の水系樹脂分散液（樹脂-3）を得た。

製造例4：樹脂-4（オレフィン系水系分散体の製造例： α 、 β -エチレン不飽和カルボン酸共重合樹脂とアルキルアミン誘導体Cを添加した水系分散体）-製造例3と同様にアルキルアミン誘導体の添加量を10gとし高速攪拌して25%の水系樹脂分散液（樹脂-4）を得た。

製造例5：樹脂-5（オレフィン系水系分散体の製造例： α 、 β -エチレン不飽和カルボン酸共重合樹脂と酸変性パラフィンを添加した水系分散体）-製造例2と同様にワックスを酸変性パラフィンに変更し高速攪拌して25%の水系樹脂分散液（樹脂-5）を得た。

【0022】製造例6：樹脂-6（オレフィン系水系分散体の製造例： α 、 β -エチレン不飽和カルボン酸共重合樹脂とアルキルアミン誘導体Dを添加した水系分散体）-製造例1と同様の処方でアルキルアミン誘導体をDに変更し高速攪拌して25%の水系樹脂分散液（樹脂-6）を得た。

製造例7：樹脂-7（オレフィン系水系分散体の製造例： α 、 β -エチレン不飽和カルボン酸共重合樹脂とエチレン共重合ワックス、アルキルアミン誘導体Dを添加した水系分散体）-製造例2と同様にワックスをエチレン共重合ワックスに、アルキルアミン誘導体をDに変更し高速攪拌して25%の水系樹脂分散液（樹脂-7）を得た。

製造例8：樹脂-8（オレフィン系水系分散体の製造例： α 、 β -エチレン不飽和カルボン酸共重合樹脂とエチレン共重合ワックス、アルキルアミン誘導体Dを添加した水系分散体）-製造例1と同様に α 、 β -エチレン不飽和カルボン酸共重合樹脂をMIが高い樹脂に変更し、さらにアルキルアミン誘導体をEに変更し高速攪拌して25%の水系樹脂分散液（樹脂-8）を得た。

【0023】製造例9：樹脂-9（オレフィン系水系分散体の製造例： α 、 β -エチレン不飽和カルボン酸共重合樹脂とエチレン共重合ワックス、アルキルアミン誘導体Dを添加した水系分散体）-製造例8と同様に α 、 β -エチレン不飽和カルボン酸共重合樹脂をMIが高い樹脂に変更し、さらにアルキルアミン誘導体をFに変更し高速攪拌して25%の水系樹脂分散液（樹脂-9）を得た。

製造例10：樹脂-10（オレフィン系水系分散体の製造例： α 、 β -エチレン不飽和カルボン酸共重合樹脂とエチレン共重合ワックス、アルキルアミン誘導体Dを添加した水系分散体）-製造例1と同様に α 、 β -エチレン不飽和カルボン酸共重合樹脂をエチレン-メタクリル酸共重合体に変更し、さらにアルキルアミン誘導体Fの添加量を10gと減らし高速攪拌して20%の水系樹脂分散液（樹脂-10）を得た。

【0024】

【表1】

樹脂製 造例	エチレン共重合樹脂	ワックスと酸価濃点			アミン誘導体	
		ワックス量 g	酸 価	濃 点	化合 物	量 g
樹脂-1	エチレンアクリル酸共重合樹脂 AA:20%, MI:800	—	—	—	A	2
樹脂-2	エチレンアクリル酸共重合樹脂 AA:20%, MI:800	低密度 ※ 9エチレン 7g	16	101	B	5
樹脂-3	エチレンアクリル酸共重合樹脂 AA:20%, MI:800	—	—	—	C	5
樹脂-4	エチレンアクリル酸共重合樹脂 AA:20%, MI:300	—	—	—	C	10
樹脂-5	エチレンアクリル酸共重合樹脂 AA:20%, MI:300	酸変性ヘラ フィン 3g	30	88	D	10
樹脂-6	エチレンアクリル酸共重合樹脂 AA:20%, MI:300	—	—	—	D	5
樹脂-7	エチレンアクリル酸共重合樹脂 AA:20%, MI:300	エチレン共重合 ワックス 6g	35	105	D	10
樹脂-8	エチレンアクリル酸共重合樹脂 AA:20%, MI:1300	—	—	—	E	10
樹脂-9	エチレンアクリル酸共重合樹脂 AA:18%, MI:1300以上	—	—	—	F	15
樹脂-10	エチレンメタクリル酸共重合樹脂 AA:20%, MI:500	—	—	—	F	10

【0025】酸価: mg KOH/g

滴点: ワックス類の軟化点表示法℃

AA: アクリル酸、MA: メタクリル酸

アミン化合物略号と化合物

A: N-メチルエタノールアミン (エチレンオキサイド平均 1モル付加)

B: N-(2アミノエチル)エタノールアミン (エチレンオキサイド平均 1モル付加)

C: N-メチルジエタノールアミン (エチレンオキサイド平均2モル付加)

D: N-メチルポリアルカノールアミン (エチレンオキサイド平均3モル付加、プロピレンオキサイド平均1モル付加)

E: N-メチルポリアルカノールアミン (エチレンオキサイド平均3モル付加、ブチレンオキサイド平均1モル付加)

F: N-エチルポリアルカノールアミン (エチレンオキサイド平均4モル付加、プロピレンオキサイド平均1モル付加)

【0026】製造例-U-1 (カルボキシル基を含有するポリカーボネート系ウレタン樹脂の水系分散体の製造例)。

攪拌機、温度計、温度コントローラーを備えた内容量

0.8Lの合成設備にポリオール成分としてポリカーボ

ネート系ジオール80g、ネオペンチルグリコール3.0g、ジメチロールプロピオン酸15gを仕込みさらに反応溶媒としてN-メチル-2-ピロリドンを加えた。イソシアネート成分としてMDIを70g仕込み昇温し11時間反応させた。得られたプレポリマーのNCO%は1.82であった。さらにトリエチルアミン8.0g加え中和の後、架橋反応させ鎖延長させたウレタン樹脂溶液に水210g加え2時間で乳化し、ウレタンエマルジョン樹脂-U-1を得た(樹脂分29%、酸価30.1であった)。

【0027】各種市販品はあるが、他の樹脂は以下を用いた。

U-2 市販品芳香族ポリエーテル樹脂 ゼネカ社製ネオレッツ R-940 (樹脂分33%、酸価36)

U-3 市販品芳香族ポリエステル樹脂 ゼネカ社製ネオレッツ R-960 (樹脂分34%、酸価30)

U-4 市販品無黄変ポリエステル樹脂 トーヨーポリマー製メルシ545 (樹脂分34%、酸価35)

【0028】製造例-E-1 (α、β-エチレン不飽和カルボン酸共重合樹脂エマルジョン、アルキルアミン誘導体、ウレタン樹脂エマルジョンの三成分を架橋剤の下で組み合わせた潤滑・防錆エマルジョン) 攪拌機、温度計、温度コントローラーを備えた内容量2.0Lの攪拌釜を用いた水系オレフィン樹脂製造例-樹脂-1の

α 、 β -エチレン不飽和カルボン酸共重合樹脂を主成分とするエマルジョン1000gに、所定量のウレタン樹脂エマルジョン及び架橋剤として25%のDZ-22E（日本触媒社製）：4、4-ビス（エチレンジイミノカルボニルアミノ）ジフェニルメタン水分散液を加えて100℃で6時間の反応を行なった。40℃に冷却、水分を調整してからこれを150メッシュでろ過した。これを本発明による水系樹脂エマルジョンE-1とした。

【0029】同様な要領で水系樹脂エマルジョンE-2～E-16を得た。実施例処方は表2に示す。

【0030】比較製造例1-EX-1

攪拌機、温度計、温度コントローラーを備えた内容量

0.8Lの乳化設備のオートクレイブにエチレン-アクリル酸共重合体200g、アンモニア水溶液22g及び軟水581.6gを加えて密封し150℃、5気圧で4時間の高速攪拌を行ない乳化した。その後40℃に冷却して、ウレタン樹脂エマルジョンを添加せず架橋剤DZ-22Eのみを添加し、製造例-E-1と同様の方法で架橋反応を行い比較例サンプルEX-1を得た。

【0031】同様な要領で水系樹脂エマルジョンEX-2～EX-3を得た。実施例処方は表2に示す。

【0032】表2に処方例を示す。（モル比はカルボキシル基に対するモル比）

【表2】

実施例 (製造番号)	ワックス改質エマルジョン		架橋剤使用モル数				改質樹脂エマルジョン使用量	
	樹脂No	ワックス量 質量%	無機系		有機系		改質樹脂	エチレン系樹脂対質量%
			種類	モル比	種類	モル比		
1(E-1)	樹脂-1	0	—	—	Z	0.16	U-1	30
2(E-2)	樹脂-2	3.5	MgCO ₃	0.05	Z	0.20	U-1	50
3(E-3)	樹脂-3	0	—	—	Z	0.10	U-1	20
4(E-4)	樹脂-3	0	—	—	Z	0.08	U-2	30
5(E-5)	樹脂-3	0	MgCO ₃	0.10	Z	0.08	U-3	50
6(E-6)	樹脂-3	0	CaCO ₃	0.08	—	—	U-4	70
7(E-7)	樹脂-4	0	CaCO ₃	0.02	Z	0.06	U-1	20
8(E-8)	樹脂-4	0	ZnO	0.02	Z	0.06	U-1	50
9(E-9)	樹脂-5	1.5	—	—	Z	0.10	U-2	30
10(E-10)	樹脂-5	1.5	MgCO ₃	0.05	Z	—	U-3	50
11(E-11)	樹脂-6	0	—	—	Z	0.10	U-1	50
12(E-12)	樹脂-6	0	MgCO ₃	0.05	Z	0.20	U-3	70
13(E-13)	樹脂-7	2.5	Zn(OH) ₂	0.01	—	—	U-1	20
14(E-14)	樹脂-8	0	—	—	G	0.08	U-2	30
15(E-15)	樹脂-9	0	ZnCO ₃	0.05	Z	0.03	U-3	20
16(E-16)	樹脂-10	0	CaCO ₃	0.01	Z	0.12	U-4	50
比較例 -1(EX-1)	比較-1	0	—	—	Z	0.08		0
比較例 -2(EX-2)	比較-2	0	—	—	Z	0.06	U-1	30
比較例 -3(EX-3)	比較-1	0	—	—	Z	0.02	U-1	100

【0033】注-1：ワックス量はエチレン共重合樹脂100に対する使用量（樹脂換算）

注-2：ウレタン樹脂エマルジョンはエチレン共重合樹脂100に対する質量%（樹脂換算）。

注-3：Z：日本触媒社製DZ-22E、G：トリメチ

ロールプロパンメチルアジニジプロピオネート得られた樹脂エマルジョンの性状、粒子系、安定性と造膜性を表3、表4に記載する。

【0034】

【表3】

評価結果-1 樹脂エマルジョンの性状、粒子系、安定性と塗膜性

実施例	性状値			粒子径 nm		塗膜性
	不揮発分%	PH	粘度	直後 nm	50℃2週間後の 粒子径	
1	25.0	8.5	105	52	63	○
2	26.3	9.0	84	95	104	○
3	25.1	8.9	63	47	58	○
4	26.1	9.3	76	48	60	○
5	25.0	9.1	105	58	65	○
6	25.3	9.0	110	60	73	○
7	25.1	9.2	146	85	98	○
8	24.9	9.0	131	95	104	○
9	25.2	9.0	90	115	101	○
10	25.2	9.1	130	129	120	○
11	24.9	9.3	110	58	60	○
12	25.2	9.0	85	94	95	○
13	25.1	9.1	170	100	105	○
14	25.3	9.0	70	71	78	○
15	25.4	9.1	70	100	110	○
16	25.1	9.0	70	110	120	○
比較-1	25.3	9.3	190	92	107	○
比較-2	25.3	9.0	122	182	186	△
比較-3	25.2	9.3	102	214	210	△

【0035】

【表4】

評価結果-2

実施例 No	樹脂物性			密着性			施工性			配化学品		
	透明性	強度	伸び	軟鋼板	7μ板	7μ板	摩擦係数	加工性	防錆性	耐水	イロ	IPA
1	○	196	250	100	100	100	0.12	○	○	○	○	○
2	○	310	260	100	100	100	0.06	○	○	○	○	○
3	○	216	360	100	90	90	0.10	○	○	△	○	○
4	○	384	356	100	100	100	0.12	○	○	△	○	○
5	○	317	343	100	100	100	0.11	○	○	○	○	○
6	○	304	300	100	90	90	0.09	○	○	△	○	○
7	○	230	378	100	100	100	0.10	○	○	○	○	○
8	○	283	265	100	100	100	0.10	○	○	○	○	△
9	○	246	305	100	100	100	0.08	○	○	○	○	○
10	○	307	367	100	100	100	0.09	○	○	○	○	○
11	○	256	320	100	100	100	0.11	○	○	○	○	○
12	○	322	368	100	100	100	0.10	○	○	○	○	○
13	○	250	290	100	100	100	0.08	○	○	○	○	○
14	○	325	310	100	100	100	0.10	○	○	○	○	○
15	○	395	300	100	100	100	0.11	○	○	○	○	○
16	○	400	287	100	100	100	0.12	○	○	○	○	○
比較-3	○	170	530	100	90	80	0.35	×	×	○	○	○
比較-2	△	340	295	70	70	60	0.22	△	△	×	△	△
比較-1	△	326	245	70	70	80	0.25	△	△	×	×	×

【0036】評価結果1の試験法は不揮発分：加熱残分、PH：PHメーター、粘度：B型粘度計にて測定。粒子径はコールター社製：ND-SD機で測定した。

【0037】塗膜試験は以下の方法により測定した。

1. 造膜性：PETフィルムにNo. 20のバーコーターで塗布し50℃×30秒で透明性、残タックを指触比較し○、△、×とした。

2. 透明性：PETフィルムにNo. 20のバーコーターで塗布し100℃×1分での塗膜の透明性を比較した。

3. 樹脂の膜物性試験：30μmの膜厚のフィルムを作成し引っ張り強度試験機で破断強度、伸び率を測定した。単位強度Kg/cm²、伸び %。

4. 密着試験は軟鋼板、アルミ板にNo. 12のバーコーターで塗布、105℃、2分乾燥後、剥離強度を翌日測定。密着性は1mm角の基盤目を切り、セロテープ（登録商標）剥離で測定した（剥離なしを100とした）。

5. プリスター（表面状態）は沸騰水に5分浸漬後、目視観察した（異状なしを100とした）。

6. 摩擦係数測定：キシレン/エタノール混合溶剤で洗浄し、乾燥させたアルミ板に各サンプルをバーコーダーで塗布し、120℃で2分間乾燥させた。半日間常温で放置してからこれを用いて測定を行った。測定機はHEIDONの14DR型機にて測定した。

7. 加工性：摩擦係数測定に使用した塗工面をろ紙で、10回ラビング後の傷で評価。

8. 防錆性：軟鋼板にNo. 20のバーコーターで塗布、105℃、2分乾燥後、クロスカットで0.3%食塩水に浸漬し比較評価した（目視）。

9. 塗膜の耐水性、耐溶剤性 テスト：No. 20バーコーターで塗膜を形成し105℃2分乾燥、翌日スポットし5分後にろ紙にてラビングテスト20回で観察した。

○異常なし、△塗膜の白化又は膨順で剥離、×塗膜溶解で判定した。

【0038】

【発明の効果】本発明は潤滑・防錆力に優れた、α、β-エチレン不飽和カルボン酸共重合樹脂系樹脂エマルジョンである。本発明でのアミン誘導体と必要に応じてワッ

クスで改質した樹脂のエマルションと、改質用ウレタン樹脂エマルションとを無機化合物及び有機化合物系架橋剤を単独又は併用し架橋することにより、従来にない潤滑性、防錆性を有し、強い膜強度と密着強度、耐薬品性、耐水性のある水系樹脂を得ることが出来る。従って

本水系樹脂は各種金属用途、無機材料、フィルム等の各種コーティング剤、粘接着用バインダー、インキ・塗料用バインダーなどに応用することにより最終製品の価値を向上することができ、関連産業界の発展及び利益に寄与できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テマコード (参考)

C O 8 L 75/04

C O 8 L 75/04

91/06

91/06

C O 9 D 5/02

C O 9 D 5/02

5/08

5/08

123/04

123/04

133/02

133/02

175/00

175/00

F ターム (参考) 4J002 AE033 AE043 BB033 BB08W

BB09W BB123 BB153 BB213

BB253 BN05W BP03W CK02X

DE067 DE077 DE087 DE107

DE117 DE237 DE247 EN126

EU017 FD147 GH00 HA07

4J038 BA212 CG091 CG092 DG001

DG002 GA08 HA216 HA266

JB03 JB26 KA03 KA05 MA08

MA10 MA14 NA03 NA04 NA09

NA11 NA12 PC03 PC06 PC08

PC10